

フレキシブル金属張積層体及びその製造方法

発明の分野

本発明は寸法安定性、耐熱性、耐薬品性（特に耐アルカリ性）や接着性などに優れる
5 フレキシブルプリント基板に供するフレキシブル金属張積層体、及びその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、金属箔に耐熱性樹脂溶液を連続的に塗布、初期乾燥した後、熱処理して成り、寸法安定性、耐熱性、耐薬品性、接着性に優れるフレキシブル金属張積層体とその製造方法に関するものである。

本明細書及びクレームにおいて、「フレキシブル金属張積層体」とは、金属箔と樹脂層
10 とから形成された積層体であって、例えば、フレキシブルプリント配線板等の製造に有用な積層体である。

従来の技術

従来のフレキシブルプリント基板用のフレキシブル金属張積層体は、ポリイミドフィルムと金属箔とをエポキシ樹脂やアクリル樹脂などの熱硬化型の接着剤によって貼りあ
15 わせたものであった。この熱硬化型接着剤で貼りあわせたフレキシブルプリント基板は、接着剤の熱的特性がポリイミドフィルムの性能に比べ著しく劣る為に、チップオンフレキなどへの適用が制限されたり、半田工程で「ふくれ」や「剥がれ」などを生ずるとい
う問題点があった。また、加工時、熱圧着などの熱履歴を加えると、基板のカールやね
20 じれなどを生じて、後の打ち抜き加工が不可能となるなどの欠点があった。

これらの問題を解決する為に、接着剤無しで絶縁基板に直接、金属箔を形成する技術
が検討されてきた。例えば、特開平02-98994号公報にはポリイミドフィルムに
スパッター法で、特開昭62-181488号公報には蒸着法で、特開昭57-183
57号公報にはイオンプレーティング法でそれぞれ金属層を形成した後、回路パターン
25 の形成を行う技術が提案されている。しかしながら、いずれの方法も製造コストが高い
という欠点をかかえており、又、ポリイミドフィルムと導体との接着性が不十分である
という問題点があった。すなわち、形成パターンの強度を上げる目的で行うパターン上
への電解メッキ工程においてパターン剥離がおこったり、100℃程度の温度に長時間
さらすと導体とポリイミドフィルムとの接着性が低下するなどという欠点があった。

より安価に接着剤層のないフレキシブルプリント基板を成形する為に、特開昭57-50670号公報や特開昭57-66690号公報などにおいてはポリイミド系溶液を金属箔に直接塗布する方法が提案されている。

- 5 しかしながら、このような方法で得られたフレキシブル金属張積層体は溶媒の体積収縮や樹脂と銅箔との熱膨張係数の差などにより内部応力が発生し、樹脂層を内側にして基板がカールするという問題があった。この様なカールを矯正する目的で特開昭55-75289号公報や特開昭54-111673号公報、特開昭54-31480号公報などでは高温での熱処理、乾燥や硬化時の基板の延伸処理、或いは円筒状ドラムに巻き付け熱処理するなどの方法が検討されているが、いずれの方法もカール矯正が不十分で
- 10 あり、金属箔をエッチング除去した後のフィルムもカールするという問題点があった。又、連続的に生産する場合、生産性が低下したり高価な設備が必要になるため、製造コストも高くなるという欠点があった。

- 15 更には、ポリイミド系溶液を直接塗布・乾燥する上記の様な方法では、耐アルカリ性が不十分な為、アルカリ性物質が関与する製品、例えばインクジェットプリンター（インクが一般にアルカリ性である）に使用するフレキシブルプリント配線板として適用できない用途も多かった。

発明の概要

- 20 本発明の目的は上記の課題を解決する為になされたものであり、耐熱性樹脂溶液を金属箔に直接塗布、乾燥することにより、耐熱性や寸法安定性、接着性、耐薬品性、耐アルカリ性等に優れ、かつカールのないフレキシブルプリント基板用のフレキシブル金属張積層体を安価に製造しようとするものである。

本発明者らは、上記目的を達成するべく鋭意研究した結果、次の知見を得た。

- 25 (a) 金属箔に有機溶媒可溶性の耐熱性縮合型高分子を該有機溶媒に溶解させてなる溶液を連続的に塗布し、得られる塗膜を初期乾燥して一定量以上の溶剤を残し、次いで、特定条件下で熱処理することにより、該縮合型高分子のコントロールされた架橋反応が進行してN-メチル-2-ピロリドンに対する不溶率が1%以上である縮合型高分子層が得られる。
- (b) こうして得られる架橋された縮合型高分子層は、耐熱性や寸法安定性、耐薬品性、

接着性などの特性に優れ、又、耐アルカリ性にも優れている。

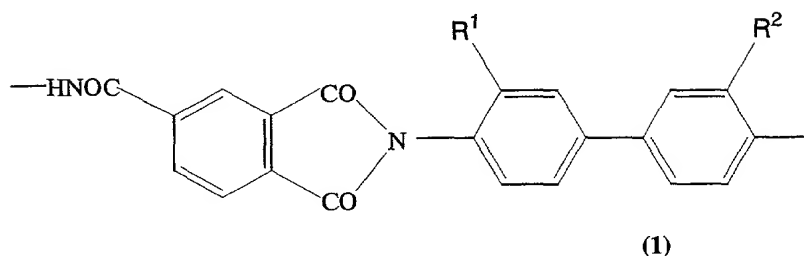
- (c) しかも、得られる積層物においては、内部応力の発生が抑制又は緩和されているため、フレキシブル金属張積層体のカールがなく、また、フレキシブル金属張積層体の金属箔をエッチング除去した後の耐熱性樹脂フィルムもカールがないので、
- 5 回路パターン部分以外の金属箔をエッチングして回路パターンを形成したフレキシブル金属張積層体もカールがない。従って、フレキシブル金属張積層体が安価に製造できる。

本発明は、上記知見に基づき、更に検討を行なって完成されたものであって、次のフレキシブル金属張積層体及びその製造方法を提供するものである。

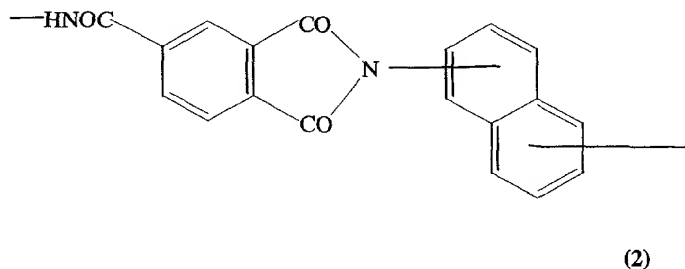
- 10 (1) 金属箔及びその片面に形成された耐熱性樹脂フィルム層を備えており、該耐熱性樹脂フィルム層が、架橋された縮合型高分子を含有し、且つ、N-メチル-2-ピロリドンに対する不溶率が1%以上、特に1~99%であるフレキシブル金属張積層体。
- 15 (2) 耐熱性樹脂フィルム層が、有機溶媒に可溶な縮合型高分子を架橋させて有機溶媒に不溶な形態に変換したものである上記項(1)に記載のフレキシブル金属張積層体。
- (3) 耐熱性樹脂フィルム層が、有機溶媒可溶性の縮合型高分子を該有機溶媒に溶解させた溶液を金属箔に塗布し、初期乾燥工程及び熱処理・脱溶媒工程を行うことにより形成される上記項(1)に記載のフレキシブル金属張積層体。
- 20 (4) 耐熱性樹脂フィルムが、端裂抵抗(フィルム厚20 μ m)15Kg以上であり、200℃で30分間加熱した時の寸法変化率が0.1%以下である上記項(1)乃至(3)のいずれかに記載のフレキシブル金属張積層体。
- (5) 半田耐熱が350℃以上、金属層と耐熱性樹脂フィルムとの接着強度が80g/mm以上、カールの曲率半径が15cm以上である上記項(1)及至(4)のいずれかに記載のフレキシブル金属張積層体。
- 25 (6) 耐熱性樹脂フィルム層の金属箔に接する面の平均表面粗さRaが、0.4 μ m以下である上記項(1)乃至(5)のいずれかに記載のフレキシブル金属張積層体。
- (7) 耐熱性樹脂フィルムが、水酸化ナトリウム水溶液(濃度:40重量%)に25℃で100時間浸漬後の弾性率保持率40%以上である上記項(1)及至(6)の

いずれかに記載のフレキシブル金属張積層体。

(8) 縮合型高分子が、下記一般式(1)



- 5 (式中、 R^1 および R^2 は同じであっても異なってもよく、それぞれ水素もしくは炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシ基を示す。)で表される構成単位及び/又は下記一般式(2)で表される構成単位



- 10 を含む上記項(1)及至(7)のいずれかに記載のフレキシブル金属張積層体。

(9) 下記工程(A)及び(C)

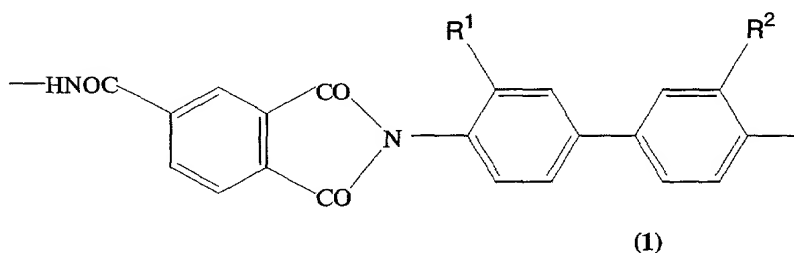
(A) 金属箔に有機溶媒可溶性の縮合型高分子を含有する耐熱性樹脂を該有機溶媒に溶解させてなる溶液を塗布し、得られる塗膜を残存溶剤量が10～40重量%となるまで初期乾燥させ、初期乾燥された耐熱性樹脂層と金属箔とからなる初期乾燥積層物を得る工程、及び

15

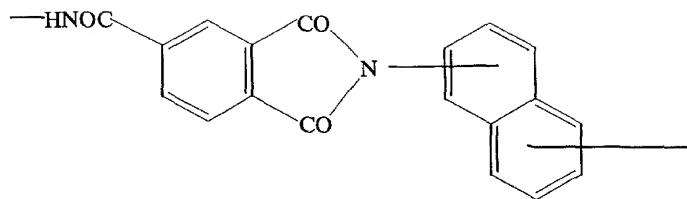
(C) 上記初期乾燥積層物を熱処理する工程

を含む上記項(1)及至(8)のいずれかに記載のフレキシブル金属張積層体の製造方法。

- (10) 工程 (B) として、工程 (A) で得られる初期乾燥積層物を、その塗布面と非塗布面が接触しない様に巻き取り、巻物状とする工程を更に含む上記項 (9) に記載の製造方法。
- (11) 工程 (A) の前記初期乾燥を、耐熱性樹脂溶液に使用する溶媒の沸点より 70℃ 及至 130℃ 低い温度で行う上記項 (9) 又は (10) に記載の製造方法。
- (12) 工程 (C) の前記熱処理を、減圧下及び／又は不活性ガス雰囲気中、塗布した樹脂層の不溶率が 1%～99% になるよう脱溶剤しながら行う上記項 (9) 乃至 (11) のいずれかに記載の製造方法。
- (13) 工程 (C) において、初期乾燥積層物を、200～400℃ で減圧乾燥して残存溶剂量を 5 重量% 以下にし、次いで、不活性ガス中で 200～400℃ で 1～30 時間熱処理する上記項 (9) 及至 (11) のいずれかに記載の製造方法。
- (14) 工程 (A) において、耐熱性樹脂溶液を金属箔の中央部に塗布して金属箔の両端部を未塗工となるように残し、塗布された樹脂溶液 (耐熱性樹脂層) を初期乾燥し、初期乾燥された耐熱性樹脂層と金属箔とからなる初期乾燥積層物を得、工程 (B) の前記巻き取り時に、上記未塗工部分に該積層物とは異なる素材のテープをはさみこむか、或いは、該積層物両端部の表裏をテープで包み込むことを特徴とする上記項 (10) に記載の製造方法。
- (15) 前記耐熱性樹脂が有機溶剤に可溶なポリイミド及び／又はポリアミドイミドであることを特徴とする上記項 (9) 及至 (14) のいずれかに記載の製造方法。
- (16) 前記耐熱性樹脂が、下記一般式 (1)



(式中、 R^1 および R^2 は同じであっても異なってもよく、それぞれ水素もしくは炭素数 1～4 のアルキル基又はアルコキシ基を示す。) で表される構成単位及び／又は下記一般式 (2) で表される構成単位



(2)

を含む上記項（９）及至（１５）のいずれかに記載の製造方法。

（１７）上記項（９）～（１６）のいずれかに記載の方法により製造されるフレキシブル金属張積層体。

- ５ （１８）上記項（１）～（８）のいずれかに記載のフレキシブル金属張積層体から得られるフレキシブルプリント配線板。

図面の簡単な説明

- 図１は、金属箔の両側周辺部を残して耐熱性樹脂溶液を塗布した金属箔の一実施態様を示す概略図である。

図２は、未塗工部分にテープを挟み込んだ初期乾燥積層物の一実施態様を示す概略図である。

図３は、両端部の表裏をテープで包み込んだ初期乾燥物の一実施態様を示す概略図である。

- １５ 図４は、本発明のフレキシブル金属張積層体の一実施態様を示す概略図である。

図５は、カールしたフレキシブル金属張積層体の概略図である。

発明の詳細な記述

金属箔

- ２０ 本発明に用いる金属箔としては、銅箔、アルミニウム箔、スチール箔、及びニッケル箔などを使用することができ、これらを複合した複合金属箔や亜鉛やクロム化合物など他の金属で処理した金属箔についても用いることができる。金属箔の厚みについては特に限定はないが、たとえば、３～５０μｍの金属箔を好適に用いることができる。

金属箔は、通常、リボン状であり、その長さは特に限定されない。また、リボン状の

金属箔の幅も特に限定されないが、一般には25～300 cm程度、特に50～150 cm程度であるのが好ましい。

耐熱性樹脂

- 5 本発明で用いる耐熱性樹脂は金属箔と同等の熱膨張係数を有し、耐熱性に優れるものであれば基本的にはどのような樹脂を用いてもよいが、好ましくは、縮合型高分子、特に、重縮合反応により得られる芳香族ポリイミド及び／又は芳香族ポリアミドイミドである。芳香族ポリイミドや芳香族ポリアミドイミドの製造は通常の方法で合成することができ、例えば、イソシアネート法、酸クロリド法、低温溶液重合法、室温溶液重合法などである。

10 <(A)芳香族ポリイミド>

芳香族ポリイミドに用いる原料（酸成分及びアミン成分）としては、以下に示す様なものがあげられる。

- 15 酸成分としては、ピロメリット酸、ベンゾフェノン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸、ビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸、ジフェニルスルホン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸、ジフェニルエーテル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸、ナフタレン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸、ナフタレン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸、ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸などの一無水物、二無水物、エステル化物などが単独、或いは2種以上の混合物として用いることができる。

- 20 また、アミン成分としてはp-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、2, 6-トリレンジアミン、2, 4-トリレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、3, 3'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3'-ジアミノ
- 25

- ジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロイソプロピリデン、p-キシレンジアミン、m-キシレンジアミン、1, 4-ナフタレンジアミン、1, 5-ナフタレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、2, 7-ナフタレンジアミン、o-トリジン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、或いはこれらに対応するジイソシアネートなどの単独或いは2種以上の混合物を用いることができる。

- 15 また、これら酸成分、アミン成分の組み合わせで別途重合した樹脂を混合して使用することもできる。

<(B)芳香族ポリアミドイミド>

芳香族ポリアミドイミドに用いる原料としては、次の酸成分及びアミン成分を例示できる。

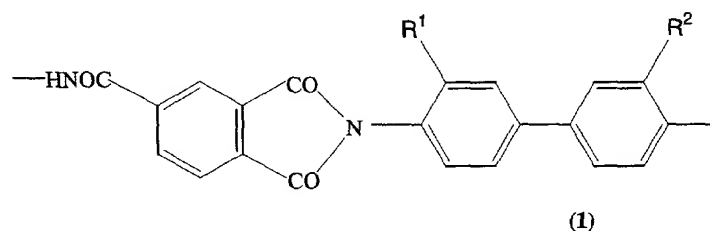
- 20 酸成分としては、トリメリット酸無水物、ジフェニルエーテル-3, 3', 4'-トリカルボン酸無水物、ジフェニルスルホン-3, 3', 4'-トリカルボン酸無水物、ベンゾフェノン-3, 3', 4'-トリカルボン酸無水物、ナフタレン、1, 2, 4-トリカルボン酸無水物などのトリカルボン酸無水物類が単独或いは混合物として使用できる。

- アミン成分としては、上記(A)芳香族ポリイミドの項で例示したのと同様のジアミン、
25 或いはジイソシアネートの単独、或いは混合物があげられる。

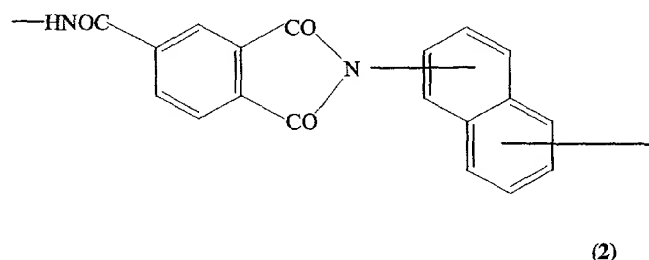
また、これら酸成分、アミン成分の組み合わせで別途重合した樹脂を混合して使用することもできる。

耐熱性や耐薬品性、耐アルカリ性、熱膨張係数(寸法変化率)、巻物状での成形加工性、及び製造コストなどの面から特に好ましい耐熱性樹脂は有機溶剤に可溶な芳香族ポリイ

ミド、芳香族ポリアミドイミドで、より好ましくは下記一般式(1)、或いは(2)で示される構造単位を含有する芳香族ポリアミドイミドである。



- (式中、 R^1 及び R^2 は同じであっても異なってもよく、それぞれ、水素もしくは炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシ基を示す。)



- 本発明で用いられる耐熱性樹脂は、N-メチル-2-ピロリドン中(ポリマー濃度0.5g/dl)、30℃での対数粘度0.3～2.5dl/gに相当する分子量を有するものが好ましく、より好ましくは1.0～2.0dl/gに相当する分子量を有するものである。対数粘度が0.3dl/g以下では折り曲げ性や基材の端裂抵抗などの機械的特性が不十分であり、また、2.0dl/g以上では接着強度が不足し、又、溶液粘度が高くなる為、成形加工が困難となる。

- また、本発明で用いる芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミドイミドを製造する際に、耐熱性や熱膨張係数を損なわない範囲で、酸成分としてアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、シクロヘキサン-4,4'-ジカルボン酸、ブタン-1,2,4-トリカルボン酸、ブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸、シクロペンタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸などの脂肪族や脂環族のジカルボン酸、ポリカルボン酸、及びこれらの一無水物や二無水物、エステル化物などを用いてもよく、又、アミン成分として、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、4,4'-

ジシクロヘキシルメタンジアミン、シクロヘキサン-1, 4-ジアミン、ジアミノシロキサンなどの脂肪族や脂環族ジアミン或いはこれらに対応するジイソシアネートを単独あるいは2種以上の混合物として用いても良い。また、これら酸成分、アミン成分の組み合わせで別途重合した樹脂を混合して使用することもできる。

5 フレキシブル金属張積層体の製造法

- 本発明では、耐熱性樹脂フィルムは、例えば、(A) 前記金属箔に耐熱性樹脂溶液を塗布し、塗膜を初期乾燥する工程（以下「初期乾燥工程」という）、及び、(C) 該工程 (A) で得られた金属箔と初期乾燥塗膜との積層物を熱処理・乾燥する工程（以下、「熱処理・脱溶剤工程」という）を含む製造法により得られ、こうして、本発明のフレキシブル金属張積層体が製造される。必要に応じて工程 (B) として、上記工程 (A) で得られた金属箔と初期乾燥塗膜との積層物を、その塗布面と非塗布面とが接触しないように巻物状に巻き取る工程を行ってもよい。

<耐熱性樹脂溶液>

- 本発明で用いる上記耐熱性樹脂の溶液を製造するための溶媒としては、上記耐熱性樹脂を溶解し得る有機溶媒が使用できる。かかる有機溶媒の典型例としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N、N'-ジメチルホルムアミド、N、N'-ジメチルアセトアミド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、テトラメチルウレア、スルホラン、ジメチルスルホオキシド、γ-ブチロラクトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノンなどで、好ましくはN-メチル-2-ピロリドンである。これら溶媒が重合溶媒として使用された場合は、当該重合溶媒をそのまま上記溶媒として使用できる。

また、これらの一部をトルエン、キシレンなどの炭化水素系有機溶剤、ジグライム、トリグライム、テトラヒドロフランなどのエーテル系有機溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系有機溶剤で置き換えることも可能である。

- また、必要ならば、フレキシブル金属張積層体の諸特性、たとえば、機械的特性、電気的特性、滑り性、難燃性などを改良する目的で、本発明の上記耐熱性樹脂溶液に、他の樹脂や有機化合物、及び無機化合物を混合させたり、あるいは反応させて併用してもよい。たとえば、滑剤（シリカ、タルク、シリコーン等）、接着促進剤、難燃剤（リン系やトリアジン系、水酸化アルミ等）、安定剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、重合禁止剤等）、メッキ活性化剤、有機や無機の充填剤（タルク、酸化チタン、フッ素系ポリマー微粒子、

顔料、染料、炭化カルシウム等)、その他、シリコン化合物、フッ素化合物、イソシアネート化合物、ブロックイソシアネート化合物、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂のような樹脂や有機化合物、或いはこれらの硬化剤、酸化珪素、酸化チタン、炭酸カルシウム、酸化鉄などの無機化合物をこの発明の目的を阻害しない範囲で併用することができる。

こうして得られる耐熱性樹脂溶液中の耐熱性樹脂の濃度は、広い範囲から選択できるが、一般には5～40重量%程度、特に8～20重量%程度とするのが好ましい。該濃度が上記範囲を外れると、塗工性が低下する傾向があり、また5重量%を下回ると、カールが大きくなる傾向がある。

10 <(A) 初期乾燥工程>

本発明の初期乾燥工程(A)においては、金属箔に上記耐熱性樹脂溶液を塗布し、乾燥する。

塗布方法としては、特に限定されるものではなく、従来からよく知られている方法を適用することができる。例えば、ロールコーター、ナイフコーター、ドクタ、ブレードコーター、グラビアコーター、ダイコーター、リバースコーターなどにより、塗工液である耐熱性樹脂溶液の粘度を調整後、金属箔に直接塗布することができる。

適性な溶液粘度としては、25℃でのB型粘度で、1～1000ポイズの範囲である。又、塗工に際しては、後に説明する工程(B)の巻物状とする際の加工性を上げる為、図1に示すように、金属箔1の両端部2、2'を未塗工部として残すのが好ましい。図1において、3は、塗布された樹脂溶液(耐熱性樹脂層)を示す。

本発明において、初期乾燥後の耐熱性樹脂層の残存溶剂量ないし熱処理・脱溶剤する直前の残存溶剂量は少なくとも10重量%は必要であり、できるだけ多い方がカールの少ないフレキシブルプリント配線板を製造することができる。

本明細書において、「残存溶剂量」とは、初期乾燥工程終了後の溶剤を含んだ樹脂系中の溶剤量をさし、実施例に示す数式(3)で表されるものである。

残存溶剂量が10重量%より少ないと、本発明の処理条件においては、溶剤の体積収縮に伴う内部応力を緩和することができず、基板のカールをなくすことが一般に困難となり、また、金属箔をエッチング除去した後の耐熱性樹脂フィルムがカールする傾向にあり、回路加工が困難となる。また、残存溶剂量の多い方が、金属積層体のカールは少

なくなるが、逆に多すぎると、塗布により形成した樹脂層が流れ出したり、粘着したりするので好ましくなく、巻物状での加工性も低下する。樹脂の種類にもよるが、初期乾燥終了後の残存溶剂量の上限は、40重量%、好ましくは、30重量%である。

- 初期乾燥は、耐熱性樹脂溶液に使用する溶媒の沸点 (T_b (°C)) より70°C～130°C
- 5 低い温度で行うのが好ましい。乾燥温度が ($T_b - 70$) °Cより高いと、残存溶剂量が10重量%以上にしても、樹脂層の厚み方向での残溶剤のムラが大きくなり、特に樹脂表層の残溶剂量が少なくなるため、後の工程での内部応力の緩和が不十分になり基材にカールが発生する傾向がある。また、乾燥温度が ($T_b - 130$) °Cより低いと、乾燥時間が長くなり、生産性が低下する傾向が生じる。乾燥温度は、溶媒の種類によっても
- 10 異なるが、一般には60～150°C程度、特に80～120°C程度である。

初期乾燥に要する時間は、一般には上記温度条件下で、前記所定の溶媒残存率となるに有効な時間とすればよいが、一般には1～30分間程度、特に、2～15分間程度である。

- 初期乾燥方式はロールサポート方式やフローティング方式など、従来公知の方法で行うことができる。こうして初期乾燥された耐熱性樹脂塗膜と金属箔とからなる初期乾燥積層体を得る。
- 15

< (C) 熱処理・脱溶剤工程 >

- 本発明において熱処理・脱溶剤工程は、上記初期乾燥工程で得られた初期乾燥積層体を、(I)減圧下に加熱する方法、(II)不活性ガス雰囲気中で加熱する方法、(III)減圧下で且つ不活性ガス雰囲気下で加熱する方法等により行われる。不活性ガスとしては、窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴン等が例示できるが、入手容易な窒素を用いるのが好ましい。
- 20

- 尚、上記熱処理・脱溶剤工程を、空気中に行うと樹脂層が劣化、或いは過度に架橋し、基材のカールが大きくなったり、樹脂層の機械的特性が損なわれる。また、N-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤が所定量残っている状態で空気中や酸素が存在する雰囲気
- 25
- で熱処理すると、樹脂層の機械的特性のみではなく、樹脂層と金属箔との接着性が低下する。

上記熱処理・脱溶剤工程は、好ましくは減圧下で加熱することにより行うか、或いはより好ましくはあらかじめ減圧下で残存溶剂量を5重量%以下にしてから、不活性ガス

雰囲気中で加熱する。

- 特に、予め減圧下で残存溶剤量を 5 重量%以下にし、不活性ガス雰囲気中で加熱する場合は、(i) 初期乾燥後の溶剤を除いた樹脂のみの不溶率を 20 %以下に保ちながら、減圧下、残存溶剤量を 5 重量%以下にし、次いで(ii) 不活性ガス雰囲気中、さらに高温で
- 5 加熱するという 2 段階で工程 (C) を行うことにより、カールのない耐熱性に優れるフレキシブル金属張積層体を得ることができる。

- ここで、本明細書において、「不溶率」ないし「N-メチル-2-ピロリドンに対する不溶率」なる用語は、基材を熱処理・脱溶剤後、金属箔を除いた部分の樹脂層のみをN-メチル-2-ピロリドン中 0.5 重量%濃度の溶液で 100℃、2 時間溶解した後の
- 10 樹脂層の不溶分を示し、実施例で示す数式 (4) で示されるものである。

- 熱処理・脱溶剤時の温度や時間の条件は、熱処理・脱溶剤工程終了後、塗布した樹脂層の不溶率が 1 %～99 %、好ましくは、5 %～85 %になるように行う。不溶率が 1 %未満では、半田耐熱などの耐熱性や耐薬品性、特に耐アルカリ性が不十分であり、99 %を超えると基材のカールが大きくなり、フレキシブル性も損なわれる。より具体的には
- 15 (T_g-250)℃～(T_g+50)℃の温度で行う。ここで、「T_g」は、摂氏で表した耐熱性樹脂のガラス転移点を示す。

- 溶剤の体積収縮に伴って発生する内部応力を、必要に応じて巻物状で、緩和させながら完全に脱溶剤させるという本発明の趣旨からすると、より高い温度、好ましくは溶剤を含まない耐熱性樹脂のガラス転移点より高い温度で熱処理すれば、有効に応力緩和できるということになるが、温度が高すぎると逆に、樹脂が架橋反応しすぎたり劣化反応したりする為、内部ひずみは大きくなり基材のカールは大きくなる。この温度は使用する耐熱性樹脂の種類、即ち、長期耐熱性によるが、本発明においては (T_g+50)℃の温度以下にする必要がある。又、熱処理・脱溶剤温度が (T_g-250)℃より低いと基材のカール矯正や不溶率を上げる為の架橋反応に長時間を要し、生産性が低下する。
- 20

- 25 上記観点から、熱処理・脱溶剤工程を、減圧下で加熱する方法 (前記(I)の方法) により行う場合は、 $10^{-5} \sim 10^3$ Pa 程度、好ましくは $10^{-1} \sim 200$ Pa 程度の圧力下、250～450℃程度、好ましくは 300～400℃程度の加熱温度で、1～30 時間程度、好ましくは 10～20 時間程度の条件下で行うのが有利である。

また、熱処理・脱溶剤工程を、不活性ガス雰囲気中で加熱する方法 (前記(II)の方法)

により行う場合は、 $10^4 \sim 2 \times 10^4$ Pa 程度、好ましくは $10^4 \sim 1.1 \times 10^4$ Pa 程度の圧力下、 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ 程度、好ましくは $250 \sim 350^\circ\text{C}$ 程度の加熱温度で、 $1 \sim 30$ 時間程度、好ましくは $1 \sim 10$ 時間程度の条件下で行うのが有利である。

- また、熱処理・脱溶剤工程を、予め減圧下で残存溶剤量を 5 重量%以下にした後、不活性ガス雰囲気中で加熱する方法（前記 (III) の方法）により行う場合は、次のようにして行うのが有利である。前記工程 (i)、即ち、塗布した樹脂層の不溶率を 20%以下に保ちながら、残存溶剤量を 5 重量%以下とする工程は、圧力を例えば $10^{-5} \sim 1000$ Pa 程度、特に $10^{-1} \sim 200$ Pa 程度とし、塗布した樹脂層の加熱を $200 \sim 400^\circ\text{C}$ 程度、特に $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 程度で、 $1 \sim 30$ 時間程度、特に $10 \sim 20$ 時間程度行うことにより行うのが好ましい。また、前記工程 (ii)、即ち、不活性ガス雰囲気中、さらに高温で加熱する工程において、加熱条件は、耐熱性樹脂の種類、分子量、Tg、上記工程 (i) 後の残存溶剤量等によっても変化するが、一般には、 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ 程度、特に $250 \sim 350^\circ\text{C}$ 程度で、 $1 \sim 30$ 時間程度、特に $1 \sim 10$ 時間程度の加熱時間とするのが好ましい。不活性ガス雰囲気の圧力は、広い範囲から選択できるが、一般には、 $10000 \sim 20000$ Pa 程度、特に $10000 \sim 11000$ Pa 程度にするのが好ましい。

< (B) 巻き取り工程 >

- 本発明においては、必要ならば、前記工程 (A) において、樹脂溶液を塗布し、初期乾燥して溶剤を前記特定量残した樹脂層を有する金属箔（初期乾燥積層物）を、樹脂溶液の塗布面と非塗布面が接触しない様に巻き物状態で巻き取り、その後に工程 (C) に供してもよい。

- 巻き取り工程を行う場合、巻き径は直径 $1 \sim 30$ インチ程度、好ましくは $3 \sim 10$ インチ程度であるが、この範囲に限定されない。一般には、絶乾後の耐熱性樹脂層の厚さが大きい場合は巻き径を小さくし、該厚さが小さい場合は巻き径を大きくするのが好ましい。

塗布面と非塗布面とが接触しない様にするには、ゆる巻きにしたり、或いは、初期乾燥積層物に該積層物とは異なる素材のテープをはさみ込む等の方法を例示できる。

テープをはさみ込む位置に特に限定はないが、好ましくは、図 2 に示すように、耐熱性樹脂溶液の初期乾燥物 30 を金属箔 10 に該金属箔 10 の両端部 20 及び 20' を残

して塗布して、塗布面の樹脂溶液を塗布していない部分（塗布面両端の未塗工部分）20及び20'にテープ40及び40'を挟み込む方法を例示できる。テープ40、40'を挟み込むのは、塗布された耐熱性樹脂溶液から初期乾燥物30を形成する前でも後でもよいが、初期乾燥物30を形成後、テープを挟み込みながら巻き取るのが好ましい。

- 5 或いは、より好ましくは、図3に示すように、金属箔100と初期乾燥された耐熱性樹脂層300とからなる初期乾燥積層物500の両端部の表裏をテープ400及び400'で包み込む様にして巻き取る。尚、図3では、初期乾燥積層物500は、未塗工部200及び200'を有しているが、該未塗工部200及び200'を残すことなく、耐熱性樹脂層300を金属箔100の幅方向全体に亘って形成してもよい。

- 10 テープの素材は熱処理・脱溶剤温度で収縮や軟化、溶融などによって変形しないものを選択すればよいが、好ましくはセルロース、ガラス、カーボン、アラミドなどから作られる織布や不織布などのテープである。

- 15 テープの厚みは樹脂溶液の塗布厚以上が必要であり、塗布厚以下では、特に残溶剤量が高いと塗布面と非塗布面が接触するため生産性が低下する。又、テープの幅は、5～100mm程度である。5mm以下では、特に包み込む場合に作業性が悪くなり、又、100mm以上では、脱溶剤効率が悪くなったり、或いは塗工部分に接触する面積が大きくなる為（或いは、未塗工幅を長くとる必要がある為）、塗工面の外観不良などにより収率が低くなる。

- 20 尚、上記巻き取り工程（B）において、テープを用いた場合は、工程（C）完了後に、テープを施した部分をスリットし、紙管に巻き返して製品とする。紙管は、巻き癖を回避する観点から直径3～10インチ程度の径の大きい紙管であるのが好ましい。

フレキシブル金属張積層体

- 25 上記工程（A）及び（C）を含む製造法又は上記工程（A）、（B）及び（C）を含む製造法により得られる本発明のフレキシブル金属張積層体は、図4に示すように、金属箔11及びその片面に形成された縮合型高分子を含有する耐熱性樹脂フィルム31を備えており、該耐熱性樹脂フィルム11が、N-メチルー2-ピロリドンに対する不溶率が1%以上、特に1～99%であることを特徴としている。

特に、本発明のフレキシブル金属張積層体は、金属箔11とその片面に有機溶剤可溶性の縮合型高分子から得られる耐熱性樹脂フィルム31を、（例えば、該縮合型高分子の

有機溶媒溶液を金属箔に塗布乾燥することにより、積層してなるフレキシブル金属張積層体であって、耐熱性樹脂フィルム 11 が、架橋された上記縮合型高分子を含み、該耐熱性樹脂フィルムの N-メチル-2-ピロリドンに対する不溶率が、積層後、1%以上になることを特徴とするフレキシブル金属箔積層体である。

5 また、本発明のフレキシブル金属箔積層体の耐熱性樹脂フィルムは、端裂抵抗（フィルム厚 $20\text{ }\mu\text{m}$ ）が 15 Kg 以上、 200°C で 30 分間加熱した時の寸法変化率が 0.1% 以下である。

また、本発明のフレキシブル金属箔積層体は、その半田耐熱が350℃以上、金属層と耐熱性樹脂フィルムとの接着強度が80 g/mm以上、カールの曲率半径が15 cm以上である。

更に、耐熱性樹脂フィルムは、水酸化ナトリウム水溶液（濃度：４０重量％）に２５℃で１００時間浸漬後の弾性率保持率が４０％以上である。

上記端裂抵抗、半田耐熱、接着強度、カールの曲率半径、弾性率保持率は、後記実施例に記載の方法により測定されるものである。

15 本発明において、金属箔上に形成される耐熱性樹脂フィルム層の金属箔に接する面の平均表面粗さ（R a）は、0.4 μm以下が好ましい。0.4 μmを越えると、金属箔をエッチング除去した後の樹脂フィルム層がカールする為、回路加工が困難となる。尚、本明細書において、該平均表面粗さR aは、J I S B 0 6 0 1に規定の方法に従って測定されたものである。

20 耐熱性樹脂フィルム層の平均表面粗さ R_a は、塗工面の表面粗度の小さい金属箔（特に R_a が $0.6 \mu\text{m}$ 以下、特に $0.1 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 程度のもの）を用いること及び／又は塗工液の粘度や乾燥条件、特に初期乾燥条件を調整することにより下げることができる。後者の場合、塗工液の粘度を例えば $10 \sim 500$ ポイズ程度に調整する、乾燥をなるべく短時間で、特に $(T_b - 70)^\circ\text{C} \sim (T_b - 100)^\circ\text{C}$ の温度で $2 \sim 15$ 分間程度行うのが好ましい。

耐熱性樹脂フィルム層と金属箔とからなる本発明のフレキシブル金属張積層体において、耐熱性樹脂フィルム層の厚さは、広い範囲から選択できるが、一般には絶乾後の厚さで5～100 μ m程度、好ましくは10～50 μ m程度である。厚さが5 μ mよりも小さいと、フィルム強度等の機械的性質やハンドリング性に劣り、一方、厚さが100

μm を超えると屈曲性などの特性や加工性（乾燥性、塗工性）等が低下する傾向がある。

フレキシブルプリント配線板

上記本発明のフレキシブル金属張積層体を用いて、例えばサブトラクティブ法等の従来公知の方法により、フレキシブルプリント配線板を製造できる。こうして得られる本発明のプリント配線板は、カールが少ない、半田耐熱に優れるので回路パターンの剥がれや膨れが抑制されている、回路パターンの接着強度が大きい等の利点を有するので、工業的に多大のメリットがある。

実施例

- 10 以下、実施例により、この発明をさらに詳しく説明する。なお、本発明は実施例により、特に制限されるものではない。各実施例における特性値の評価方法は以下の通りである。

対数粘度

- 15 ポリマー濃度が 0.5 g/dl となるように N-メチル-2-ピロリドンに溶解し、その溶液の溶液粘度及び溶媒粘度を 30°C で、ウベローデ型の粘度管により測定して、下記の式で計算した。

$$\text{対数粘度 (dl/g)} = [\ln(V_1/V_2)] / V_3 \quad (1)$$

- 上記式中、 V_1 はウベローデ型粘度管により測定した溶液粘度を示し、 V_2 はウベローデ型粘度管により測定した溶媒粘度を示すが、 V_1 及び V_2 はポリマー溶液及び溶媒（N-メチル-2-ピロリドン）が粘度管のキャピラリーを通過する時間から求めた。また、 V_3 は、ポリマー濃度 (g/dl) である。
- 20

ガラス転移点

- TMA（熱機械分析／理学株式会社製）引張荷重法により本発明のフレキシブル金属張積層体の金属箔をエッチング除去した樹脂フィルム層のガラス転移点を以下の条件で測定した。なおフィルムは、窒素中、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で、一旦、変曲点まで昇温し、その後室温まで冷却したフィルムについて測定を行った。
- 25

荷重：1 g

サンプルサイズ：4（幅）×20（長さ）mm

昇温速度： $10^\circ\text{C}/\text{分}$

雰囲気：窒素

残存溶剤量

初期乾燥積層物（初期乾燥された耐熱性樹脂溶液の塗膜と金属箔からなる）又は最終的に得られたフレキシブル金属張積層体（初期乾燥積層物とフレキシブル金属張積層体を、この項では、総称して単に「金属張積層体」という）の残存溶剤量を、JIS K 5400により、250℃×1時間の乾燥条件で以下の数式（3）より計算した。

より具体的には、金属金属張積層体を250℃×1hrで絶乾後、金属箔をエッチング法により除去することで金属箔の重量を求め、絶乾前の金属金属張積層体重量から金属箔の重量をひき〔樹脂＋溶剤〕の重量を算出し、又、金属金属張積層体の絶乾前後の重量変化から溶剤重量をそれぞれ求め、数式（3）より求めた。

$$\text{残存溶剤量 (\%)} = [(RSM - RM) / (RSM - M)] \times 100 \quad (3)$$

（式中、RSMは絶乾前の金属金属張積層体重量（g）を示し、RMは絶乾後の金属金属張積層体重量（g）を示し、Mは金属箔重量（g）を示す。）

不溶率の測定

製造されたフレキシブル金属張積層体の金属箔を40℃の塩化第二鉄（濃度35重量%）に浸漬することでエッチング除去し、得られた樹脂フィルムをN-メチル-2-ピロリドンに溶解させ、樹脂フィルム層の0.5重量%N-メチル-2-ピロリドン溶液を得た。溶液の調製は100ml三角フラスコを用いて行った。

次いで、この溶液を、100℃で2時間加熱処理（100℃のオイルバスに溶液の入った三角フラスコを漬ける）し、室温まで冷却後、三角フラスコ中の不溶分を100mlのN-メチル-2-ピロリドンで洗い流しながら、不溶分をガラスフィルター（3G-2番）で濾別した。

その後、ガラスフィルターごと200℃で20時間真空乾燥し、その重量を測定し、その値からあらかじめ測定しておいたガラスフィルターの重量を差引き、不溶分の重量を測定した。このようにして求めた不溶分の重量（Mi）と樹脂フィルムの重量（Mf）より、下記式により計算した。

$$\text{不溶率 (\%)} = [Mi / Mf] \times 100 \quad (4)$$

（式中、Miは不溶分の重量（g）を示し、Mfは樹脂フィルムの重量（g）を示す。）

カール

- フレキシブル金属張積層体（サンプルサイズ：10 cm×10 cm）或いは、フレキシブル金属張積層体の金属箔をエッチングして除去して得られた耐熱性樹脂フィルム（サンプルサイズ：10 cm×10 cm）を、図5に示すように、フリーな状態（カール方向に自重がかからない状態）で放置し、サンプル100の湾曲により垂直面Sから離れた両端102、102'の間の距離（R）と垂直面Sから両端102、102'までの距離hを測定し、次式に従って曲率半径rを求めた。

$$\text{曲率半径}(r) = (h/2) + (1/8) \times (R^2/h)$$

半田耐熱

- 10 フレキシブル金属張積層体の金属箔をサブトラクティブ法によりエッチング加工し、幅1 mmの回路パターンを作成したサンプルを40℃、85%（湿度）で5時間調湿しフラックス洗浄した後、10秒間、350℃の噴流半田浴に浸漬し、顕微鏡で剥がれや膨れの有無を観察した。

寸法変化率

- 15 IPC-FC241（IPC-TM-650，2.2.4（c））で150℃×30分と200℃×30分、及び250℃×30分の条件で、MD方向とTD方向について測定した。

接着強度

- 20 IPC-FC241（TM-650，2.4.9（A））に従い、サブトラクティブ法により回路パターンを作成したサンプルを用いて、回路パターンと耐熱性樹脂層との接着強度を測定した。

端裂抵抗

金属箔をエッチング除去した樹脂フィルムから幅20 mm、長さ200 mmのサンプルを作成し、JIS-C2318に従い測定した。

- 25 樹脂フィルムの強度、伸度、弾性率

金属箔を40℃の塩化第二鉄水溶液（濃度35重量%）を用いてエッチング除去して得た樹脂フィルムから、幅10 mm、長さ100 mmのサンプルを作成し、引張試験機（商品名「テンシロン引張試験機」、東洋ボールドウィン社製）にて、以下の条件下で測定した。

サンプル調湿：40℃、85%（湿度）×5時間

引張速度20mm/分

チャック間距離40mm

樹脂フィルムの耐アルカリ性試験

- 5 金属箔を40℃の塩化第二鉄水溶液（濃度35重量%）を用いてエッチング除去した耐熱性樹脂フィルムを、40重量%の水酸化ナトリウム水溶液に100時間浸漬し、浸漬後、十分に水洗・乾燥したサンプルの弾性率を上記の条件で測定した。次いで、浸漬前後の弾性率から、その保持率を求めた。

$$\text{弾性率保持率（\%）} = [E a / E b] \times 100 \quad (5)$$

- 10 （式中、E aは浸漬後の弾性率を示し、E bは浸漬前の弾性率を示す。）

耐屈曲性

金属箔をエッチング除去した幅10mmの耐熱性樹脂フィルムをJIS C 5016により、荷重500g、屈曲径0.38mmで測定、フィルムが破断するまでの屈曲回数を求めた。

- 15 表面粗さ（R a）の測定

製造されたフレキシブル金属張積層体の金属箔を40℃の塩化第二鉄（濃度35重量%）でエッチング除去して樹脂フィルムサンプル作成した。こうして得られた樹脂フィルムの銅箔に接していた面を、差動変圧式ピックアップの表面粗さ形状測定器（東京精密㈱製）を用いて、JIS B 0601の方法で、速度0.12mm/分、カットオフ0.8mmの条件でトレースし、表面粗さを測定した。

20

合成例1 樹脂Aの合成

- 25 反応容器に無水トリメリット酸192g（三菱瓦斯化学株式会社製）、3、3'-ジメチル-4、4'-ビフェニルジイソシアネート（日本曹達株式会社製、オートリジンジイソシアネート）211g（80モル%）、2，4-トリレンジイソシアネート（日本ポリウレタン株式会社製、「コロネートT-100」）35g（20モル%）、ナトリウムメチラート（和光株式会社製）0.5g、及びN-メチル-2-ピロリドン（三菱化学株式会社製）2.5kgを加え、150℃まで1hrで昇温し、さらに150℃で5hr反応させた。得られたポリマーの対数粘度は1.6dl/gであり、ガラス転移点は

320℃であった。

合成例2 樹脂Bの合成

- 反応容器に無水トリメリット酸192g、1,5-ナフタレンジイソシアネート（住友バイエルウレタン株式会社製、「デスモジュール15」）157g（75モル%）、4、
- 5 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（住友バイエルウレタン株式会社製）63g（25モル%）、ジアザビスクロウンデセン（株式会社サンアプロ製）1g、及びN-メチル-2-ピロリドン2kgを加え、170℃まで1hrで昇温して、さらに170℃で5hr反応させた。得られたポリマーの対数粘度は1.4dl/gであり、ガラス転移点は356℃であった。

10 合成例3 樹脂B-1の合成

- 反応容器に無水トリメリット酸384g、1,5-ナフタレンジイソシアネート378g（90モル%）、4、4'-ジフェニルメタンジイソシアネート50g（10モル%）、フッ化カリウム（東京化成株式会社製）2.5g、及びN-メチル-2-ピロリドン2kgを加え、130℃まで1hrで昇温して、さらに130℃で5hr反応させた。得
- 15 られたポリマーの対数粘度は1.7dl/gであり、ガラス転移点は381℃であった

合成例4 樹脂B-2の合成

- 反応容器に無水トリメリット酸384g、1,5-ナフタレンジイソシアネート399g（95モル%）、4、4'-ジフェニルメタンジイソシアネート25g（5モル%）、フッ化カリウム2.5g、及びN-メチル-2-ピロリドン2kgを加え、100℃ま
- 20 で1hrで昇温して、さらに100℃で5hr反応させた。得られたポリマーの対数粘度は1.8dl/gであり、ガラス転移点は390℃であった

合成例5 樹脂B-3の合成

- 反応容器に無水トリメリット酸384g、1,5-ナフタレンジイソシアネート210g（50モル%）、4、4'-ジフェニルメタンジイソシアネート251g（50モル%）、
- 25 フッ化カリウム2.5g、及びN-メチル-2-ピロリドン1.5kgを加え、150℃まで1hrで昇温して、さらに150℃で5hr反応させた。得られたポリマーの対数粘度は、1.2dl/gでガラス転移点は367℃であった

合成例6 樹脂A-1の合成

反応容器に無水トリメリット酸192g、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニ

ルジイソシアネート 251 g (95 モル%)、2, 4-トリレンジイソシアネート 8.7 g (5 モル%)、ナトリウムメチラート 0.5 g、及び N-メチル-2-ピロリドン 2.5 kg を加え、150℃まで 1 hr で昇温して、さらに 150℃で 5 hr 反応させた。得られたポリマーの対数粘度は、1.7 dl/g でガラス転移点は 315℃であった。

5

実施例 1～12 及び比較例 1～5

(A) 初期乾燥工程

上記合成例で得られた樹脂溶液を、銅箔にナイフコーターを用いて、両端部を 1 cm 程度残し（塗工せずに）脱溶剤後の厚みが 20 μ m になるように連続的にコーティングした。

10

使用した銅箔は、実施例 1～12 及び比較例 1～4 においては、表面粗さ Ra が 0.35 μ m、厚み 18 μ m の圧延銅箔（商品名「BHY-02-BT」、ジャパンエナジー（株）製）であり、比較例 5 においては、表面粗さ Ra が 0.65 μ m、厚み 18 μ m の電解銅箔（商品名「NDP-III」、三井金属（株）製）であった。

15

次いで、長さ 20 m のフローティング方式の乾燥炉に、表 1 の乾燥条件になるよう、ライン速度を設定し、連続的に通過させた。得られた初期乾燥された樹脂層の残存溶剤量は表 1 に示す値であった。

(B) 巻き取り工程

このようにして得られた長尺状積層物を、実施例 1～8 及び比較例 1～5 においては、その塗布面の両端に幅が 1 cm、厚みが 200 μ m のガラスクロス製のテープを挟み込みながら、塗布面を外側にして、直径 3 インチのアルミニウム管に巻き取った。

20

また、実施例 9～11 においては、長尺状積層物両端の非塗布面に、幅が 1 cm、厚みが 300 μ m のガラスクロス製のテープを挟み込み、直径 3 インチのアルミニウム管に塗布面を外側にして巻き取った。又、実施例 12 においては、図 3 のごとく長尺状積層物両端の非塗布面をテープで包み込む形にし、塗布面が外側になるように、直径 3 インチのアルミニウム管に巻き取った。

25

(C) 熱処理・脱溶媒工程

次いで、上記巻き取り工程で得られたロールを真空乾燥機、或いはイナートオープンに入れ、表 1 に示す熱処理・脱溶剤条件で加熱処理した。

尚、表1において、脱溶媒・熱処理条件の欄の減圧条件は、溶剤の揮発により、10～100Paの間で変動した。

得られたフレキシブル金属張積層体の塗膜中の溶剤は完全に除去されており、該積層体の特性は表2、表3に示すごときものであった。

- 5 また、実施例1～12及び比較例5により得られたフレキシブル金属張積層体の金属箔を40℃の塩化第二鉄水溶液（濃度：35重量%）でエッチング除去し、耐熱性樹脂フィルム層の金属箔に接触していた面の表面粗さRaを測定した。結果を表3に示す。

比較例5においては、耐熱性樹脂フィルム層が銅箔に接していた面を内側にして曲率半径3cmでカールしていたが、実施例1～12において、フラットな形状をしていた。

表 1

実施例 比較例	樹脂	初期乾燥条件	初期乾燥後 残存溶剂量	脱溶剂・熱処理条件	
実施例	1	A	21%	200℃ (減圧) × 20 hr、	260℃ × 3 hr (窒素)
	2	A	19%	200℃ (減圧) × 20 hr、	280℃ × 3 hr (窒素)
	3	A	22%	200℃ (減圧) × 20 hr、	300℃ × 3 hr (窒素)
	4	A	28%	200℃ (減圧) × 10 hr、	280℃ × 3 hr (窒素)
	5	A	20%	200℃ (減圧) × 10 hr、	280℃ × 3 hr (窒素)
	6	A	18%	200℃ (減圧) × 10 hr、	280℃ × 3 hr (窒素)
	7	A	20%	200℃ (減圧) × 10 hr、	300℃ × 3 hr (窒素)
	8	B	20%	200℃ (減圧) × 10 hr、	280℃ × 3 hr (窒素)
	9	B-1	21%	200℃ (減圧) × 30 hr、	300℃ × 4 hr (窒素)
	10	B-2	19%	200℃ (減圧) × 30 hr、	300℃ × 4 hr (窒素)
	11	B-3	19%	200℃ (減圧) × 30 hr、	300℃ × 4 hr (窒素)
	12	A-1	20%	200℃ (減圧) × 30 hr、	300℃ × 4 hr (窒素)
比較例	1	A	20%	200℃ (減圧) × 20 hr	
	2	A	22%	200℃ (減圧) × 10 hr、	280℃ × 3 hr (窒素)
	3	A	7%	200℃ (減圧) × 10 hr、	280℃ × 3 hr (窒素)
	4	A	20%	180℃ (減圧) × 20 hr	
	5	A	29%	200℃ (減圧) × 20 hr、	280℃ × 3 hr (窒素)

表 2

実施例 比較例	不溶 率 (%)	半田 耐熱性	金属 積層体 カール (cm)	150℃寸法変化率 (%)		200℃寸法変化率 (%)		250℃寸法変化率 (%)	
				MD方向	TD方向	MD方向	TD方向	MD方向	TD方向
実施例 比較例	2	異常無し	無し	-0.043	-0.045	-0.068	-0.073	-0.095	-0.094
	10	異常無し	無し	-0.010	-0.029	-0.032	-0.041	-0.088	-0.084
	76	異常無し	無し	0.023	-0.024	-0.039	-0.040	-0.073	-0.088
	9	異常無し	無し	-0.008	-0.001	-0.033	-0.036	-0.059	-0.066
	10	異常無し	無し	0.025	0.021	-0.036	-0.036	-0.093	-0.094
	10	異常無し	無し	-0.037	0.008	-0.045	-0.052	-0.094	-0.089
	76	異常無し	無し	-0.039	-0.039	-0.041	-0.048	-0.088	-0.086
	10	異常無し	無し	-0.009	-0.023	-0.036	-0.059	-0.074	-0.082
	22	異常無し	無し	-0.008	-0.001			-0.048	-0.054
	28	異常無し	無し	-0.022	-0.020			-0.049	-0.052
	35	異常無し	無し	-0.030	-0.036			-0.073	-0.085
	29	異常無し	無し	-0.029	-0.031			-0.071	-0.079
比較例	1	膨れ、剥がれ	15.0	-0.054	-0.054	-0.101	-0.123		
	2	異常無し	5.5	-0.049	-0.056	-0.101	-0.113		
	3	異常無し	13.0	-0.063	-0.079	-0.112	-0.136		
	4	膨れ、剥がれ	14.0	-0.035	-0.023	-0.105	-0.140		
	10	異常なし	無し	-0.035	-0.038	-0.044	-0.049		

表 3

実施例 比較例	接着強度 (g/mm)	端裂抵抗 (Kg)	強度 (Kg/mm ²)	伸度 (%)	弾性率 (Kg/mm ²)	弾性率保持率 (アルカリ浸 漬後; %)	耐屈曲性 (回)	R a (μm)
実施例 1	114	21	43	53	728	69	10520	0.12
2	97	20	43	60	614	81	11210	0.11
3	111	21	34	45	619	91	6350	0.12
4	105	22	41	61	616	72	8820	0.15
5	91	22	36	60	621	83	8950	0.11
6	115	27	37	57	625	86	10310	0.09
7	105	19	35	53	611	91	6110	0.12
8	145	20	42	56	609	87	3470	0.12
9	89	20	24	11	483	41	6850	0.15
10	87	21	25	22	454	43	6400	0.13
11	101	23	15	39	367	48	5720	0.13
12	111	24	39	46	711	96	6920	0.12
比較例 1	119	20	35	41	681	39	—	—
2	—	—	—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	—	—	—	—	—
4	115	20	—	—	—	—	—	—
5	190	23	38	47	693	81	7920	0.53

発明の効果

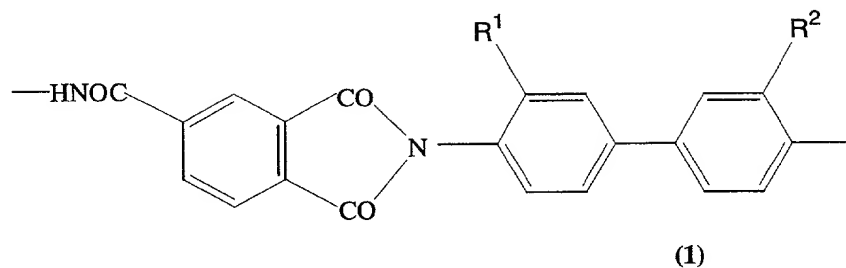
上述したように、本発明のフレキシブル金属張積層体は、(A) 金属箔に耐熱性樹脂溶液を塗布、乾燥した後、(B) 一旦巻き取り（その必要があれば）、さらに (C) 脱溶剤しながら熱処理している為、フレキシブル金属張積層体およびその金属箔をエッチング除去した後の耐熱性樹脂フィルムのカールがなく、また、寸法変化率に優れ、耐熱性、耐薬品性（特に耐アルカリ性）にも優れる為、工業的に有用である。

5

請求の範囲

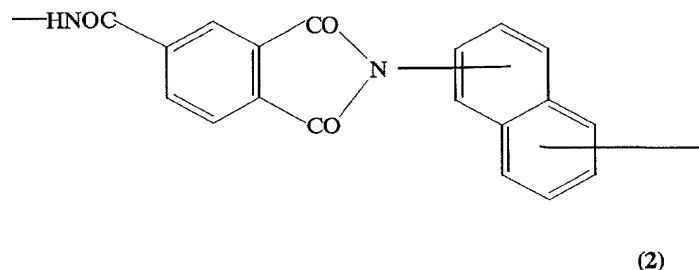
1. 金属箔及びその片面に形成された耐熱性樹脂フィルム層を備えており、該耐熱性樹脂フィルム層が、架橋された縮合型高分子を含有し、且つ、N-メチル-2-ピロリドンに対する不溶率が1%以上、特に1～99%であるフレキシブル金属張積層体。
5
2. 耐熱性樹脂フィルム層が、有機溶媒に可溶な縮合型高分子を架橋させて有機溶媒に不溶な形態に変換したものである請求項1に記載のフレキシブル金属張積層体。
10
3. 耐熱性樹脂フィルム層が、有機溶媒可溶性の縮合型高分子を該有機溶媒に溶解させた溶液を金属箔に塗布し、初期乾燥工程及び熱処理・脱溶媒工程を行うことにより形成される請求項1に記載のフレキシブル金属張積層体。
- 15 4. 耐熱性樹脂フィルム層が、端裂抵抗（フィルム厚20 μ m）15Kg以上であり、200℃で30分間加熱した時の寸法変化率が0.1%以下である請求項1に記載のフレキシブル金属張積層体。
- 20 5. 半田耐熱が350℃以上、金属層と耐熱性樹脂フィルムとの接着強度が80g/mm以上、カールの曲率半径が15cm以上である請求項1に記載のフレキシブル金属張積層体。
6. 耐熱性樹脂フィルム層の金属箔に接する面の平均表面粗さが、0.4 μ m以下である請求項1に記載のフレキシブル金属張積層体。
25
7. 耐熱性樹脂フィルムが、水酸化ナトリウム水溶液（40重量%）に25℃で100時間浸漬後の弾性率保持率40%以上である請求項1に記載のフレキシブル金属張積層体。

8. 縮合型高分子が、下記一般式（1）



（式中、 R^1 および R^2 は同じであっても異なってもよく、それぞれ水素もしくは炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシ基を示す。）で表される構成単位及び／又は下記

5 一般式（2）で表される構成単位



を含む請求項1に記載のフレキシブル金属張積層体。

9. (A) 金属箔に有機溶媒可溶性の縮合型高分子を含有する耐熱性樹脂を該有機溶媒に溶解させてなる溶液を塗布し、得られる塗膜を残存溶剤量が10～40重量%となるまで初期乾燥させ、初期乾燥された耐熱性樹脂層と金属箔とからなる初期乾燥積層物を得る工程、及び

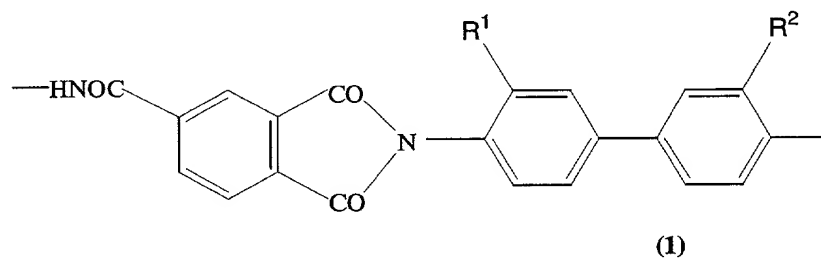
(C) 上記初期乾燥積層物を熱処理する工程

を含む請求項1に記載のフレキシブル金属張積層体の製造方法。

15

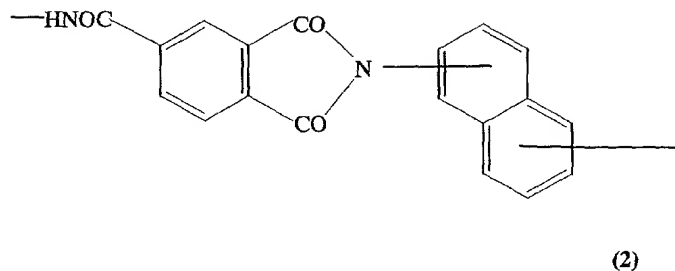
10. 工程（B）として、工程（A）で得られる初期乾燥積層物を、その塗布面と非塗布面が接触しない様に巻き取り、巻物状とする工程を更に含む請求項9に記載の製造方法。

- 1 1. 工程（A）の前記初期乾燥を、耐熱性樹脂溶液に使用する溶媒の沸点より70℃
及至130℃低い温度で行う請求項9に記載の製造方法。
- 5 1 2. 工程（C）の前記熱処理を、減圧下及び／又は不活性ガス雰囲気中、塗布した樹脂層の不溶率が1%～99%になるよう脱溶剤しながら行う請求項9に記載の製造方法。
- 10 1 3. 工程（C）において、初期乾燥積層物を、200～400℃で減圧乾燥して残存溶剂量を5重量%以下にし、次いで、不活性ガス中で200～400℃で1～30時間加熱する請求項9に記載の製造方法。
- 15 1 4. 工程（A）において、耐熱性樹脂溶液を金属箔の両端に未塗工部分を残して塗布し、初期乾燥して初期乾燥された耐熱性樹脂層と金属箔とからなる初期乾燥積層物を得、工程（B）の前記巻き取り時に、上記未塗工部分に該初期乾燥積層物とは異なる素材のテープをはさみこむか、或いは、該初期乾燥積層物両端部の表裏をテープで包み込むことを特徴とする請求項10に記載の製造方法。
- 20 1 5. 前記耐熱性樹脂が、有機溶剤に可溶なポリイミド及び／又はポリアミドイミドであることを特徴とする請求項9に記載の製造方法。
- 1 6. 前記耐熱性樹脂が、下記一般式（1）



（式中、 R^1 および R^2 は同じであっても異なってもよく、それぞれ水素もしくは炭

素数 1～4 のアルキル基又はアルコキシ基を示す。) で表される構成単位及び／又は下記一般式 (2) で表される構成単位



5

を含む請求項 9 に記載の製造方法。

17. 請求項 9～16 のいずれかに記載の方法により製造されるフレキシブル金属張積層体。

10

18. 請求項 1～8 のいずれかに記載のフレキシブル金属張積層体から得られるフレキシブルプリント配線板。

5 開示されているのは、金属箔及びその片面に形成された耐熱性樹脂フィルム層を備えており、該耐熱性樹脂フィルム層が、架橋された縮合型高分子を含有し、且つ、N-メチル-2-ピロリドンに対する不溶率が1%以上であるフレキシブル金属張積層体、並びに、耐熱性樹脂溶液を金属箔に塗布し、残存溶剂量が10~40重量%となるまで初期乾燥し、樹脂の架橋反応をコントロールしながら脱溶剤と熱処理を行う工程を含むフレキシブル金属張積層体の製造方法である。